

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013767

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 56 574.4  
Filing date: 04 December 2003 (04.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

26.01.05

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 56 574.4

**Anmeldetag:** 04. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:** Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-  
Copolymere und deren Verwendung

**IPC:** C.08 F 263/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Januar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

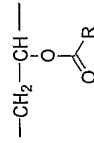
Schäfer

## Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-Copolymere und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere auf der Basis von

Poly(vinylester)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol)-Copolymeren, die auf Grund ihrer besonderen Zusammensetzung hervorragende thermische Eigenschaften haben und deren Verwendung.

Poly(vinylester) sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung

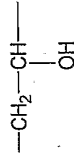


als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Poly(vinylacetate) ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) mit Abstand die größte technische Bedeutung.

Poly(vinylacetat) ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Poly(vinylalkohol)en und Poly(vinylacetal)en verwendet (Römp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Bei handelsüblichem Poly(vinylacetat) handelt es sich um mehr oder weniger lineare Polymere, die durch freie radikalische Polymerisation von Vinylacetat hergestellt werden. Dabei kann die Polymerisation in Lösung, in Masse und in Emulsion durchgeführt werden. Als Radikalstarter dienen z.B.: Azobisisobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (BPO). Durch dieses Art der Reaktionsführung ist die Synthese von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung (Molmasse und Molmassenverteilung) sowie von Polymeren mit einem hohen Verzweigungsgrad bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung nur schwer möglich.

Durch Vernetzen von Poly(vinylacetat)en können Poly(vinylalkohol)e technisch hergestellt werden. Charakterisierend ist die Gruppierung



als Grundbausteine der Makromoleküle. Handelsübliche Poly(vinylalkohol)e können unterschiedliche Hydrolysegrade, also noch Restgehalt an Acetylgruppen aufweisen. Diese Polymere können als Poly(vinylalkohol)-Poly(vinylacetat)-Copolymere aufgefaßt werden. Poly(vinylalkohol)e werden hauptsächlich für folgende

Anwendungsbereiche eingesetzt: Als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- u. Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit. Poly(vinylalkohol) kann zu wasserlöslichen Fasern, sogenannten Vinal-Fasern versponnen oder zu Schwämmen verschäumt werden. Als reaktive Polymere, die über die sekundäre Hydroxygruppen chemisch breit variiert (acetalisiert, verestert, verethert oder vernetzt) werden können, dienen Poly(vinylalkohol)e als Rohstoffe für die Herstellung von z. B. Poly(vinylacetal)en (z. B. Poly(vinylbutyral)e) (Römp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Eine Möglichkeit die radikalische Polymerisation von Vinylacetat zu kontrollieren, ist der Zusatz von Phosphorsäure-tris-alkylestern. Die Kontrolle entsteht hierbei durch die reversible Reaktion des Polymerradikals mit dem Phosphorsäure-tris-alkylester. Das dabei entstehende Phosphor-Radikal ist im Vergleich zum Polymerradikal reaktionsträge. Durch Rückreaktion, d.h. Bildung des reaktiven Polymerradikal können neue Monomere eingebaut werden. Es werden definierte Polymere mit engen Molmassenverteilungen und einem definierten Molekulargewicht erhalten (K. Matyjaszewski et al. *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*, 1994, A31(11), 1561-1578.). Der Vorteil einer solchen lebenden Polymerisation ist, dass auch die Darstellung von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung möglich ist. Durch den Einsatz von Polyalkenen als Comonomer können durch

Vernetzung sternförmige Strukturen entstehen. Beispielsweise T. Tsoukatos bei der Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol mittel einer Nitroxid kontrollierten radikalischen Polymerisation sternförmige Strukturen nachgewiesen (T. Tsoukatos, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2001, 39, 320.).

Poly(vinylester) mit speziellen, z.B. sternartigen, Geometrien und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung wurden bislang nur in DE10238659 beschrieben. Die Darstellung gelingt durch eine sogenannte „ATRP“ (Atom Transfer Radical Polymerization) von Vinylestern, d.h. einer kontrolliert, metallkatalysierten radikalischen Polymerisation. Die Sternstruktur bzw. die Anzahl der Polymerketten der mittels ATRP nach DE10238659 hergestellten sternförmigen Poly(vinylester) wird durch den eingesetzten Initiator bestimmt und eingeschränkt. Ferner ist die Synthese der jeweiligen Starter aufwendig. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die Reinigung, die notwendig ist, um unerwünschte Metallreste aus den Polymeren zu entfernen.

Auf Grund dieser Nachteile, d.h. die aufwendige Initiatorsynthese, die damit verbundene Einschränkung der Anzahl der sternförmigen Poly(vinylester), sowie der notwendigen Reinigung stellt die Darstellung von z.B. Poly(vinylacetat) mit spezieller Geometrie, wie z.B. sternförmiges oder hyperverzweigtes Poly(vinylacetat) mit einer hohen Anzahl an Poly(vinylacetat)-Armen ( $n_{\text{Am}} > 12$ ) und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung eine Herausforderung dar.

Auch die Synthese von neuen Poly(vinylalkohol)en mit z.B. sternförmiger Struktur stellt eine Herausforderung dar. Es sind neue Eigenschaften zu erwarten, so sollte z.B. bei gleichbleibendem Zersetzungspunkt der Schmelzpunkt erniedrigt werden, wodurch sich ggf. neue Anwendungsgebiete wie z.B. extrudierbarer Poly(vinylalkohol) ergeben können. Bislang kann Poly(vinylalkohol) nur durch Zusatz von Plasticizern extrudiert werden, wobei allerdings die Barriereigenschaften bezüglich z.B. Sauerstoff schlechter werden.

Sternförmige Polymere auf der Basis anderer Monomere finden beispielsweise Anwendungen bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, als Gelbildner, als Kautschuk, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, als Flüssigkristalle und als Hochleistungskunststoffe für mikroelektronische Materialien.

Es besteht die Aufgabe, eine neue Methode zur Darstellung von Poly(vinylester)en zu entwickeln, welche den beschriebenen Nachteil des Standes der Technik vermeiden und zu neuen Polymeren führen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch eine kontrollierte radikalische Copolymerisation mit Phosphorigsäure-tris-alkylestern als Kontrollreagenz (Radiakfänger) und Polyalkenyl-Comonomeren die Synthese neuer Poly(vinylester) und den daraus erhältlichen Folgeprodukten, wie z.B. Poly(vinylalkohol)en, mit speziellen Geometrien möglich ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Poly(vinylalkohol)-Copolymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

- A) Radikalische Lösungs- oder Massen-Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart eines Radikalbildners und in Gegenwart eines Radikalängers,
- B) Zugabe einer zur Vernetzung befähigten Polyalkenyl-Verbindung,
- C) gegebenenfalls Aufarbeitung und Isolierung der gebildeten Poly(vinylester)-Copolymere,
- D) Verseifung der in B) hergestellten Poly(vinylester)/Poly(vinylester-polyalken)-Mischung oder der unter C) isolierten Poly(vinylester-polyalken)-Copolymere mit mit Base, bevorzugt methanolischer NaOH, zu Poly(vinylalkohol)/Poly(vinylalkohol-polyalken)-Mischungen bzw. Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymeren und Isolierung der Produkte.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Radikalbildnern in Schritt A) handelt es sich Peroxid-Verbindungen, wie z.B. Di(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, t-Butylcumylperoxid, Dibenzoylperoxid, 2,2-Di(t-butylperoxy)butan, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Cumolhydroperoxid, Di(t-aryl)peroxid, Di(t-butyl)peroxid, Dilauroylperoxid, Disuccinoylperoxid, Benzoesäure-t-amyloxyperoxyester, t-Amylperoxy-2-ethylhexylcarbonat, t-Butylhydroperoxid, Essigsäure-t-butylperoxyester, Benzoesäure-t-butylperoxyester, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, Neodecansäure-t-butylperoxyester, 1,1-Di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat und ähnlichen Verbindungen; oder um Azo-Verbindungen, wie z.B.  $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitril und ähnlichen Verbindungen.

Bei den bevorzugt verwendeten Radikalbildnern handelt es sich um Dibenzyloperoxid, t-Butylperoxyneodecanoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat und  $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitril.

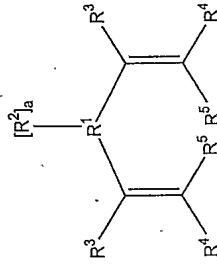
Die Radikalbildner können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,05 – 10 mmol, bevorzugt 0,5 – 5 mmol, besonders bevorzugt 1 – 3 mmol pro mol Vinylacetat eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäß in Schritt A) eingesetzten Radikalfängern handelt es sich vorzugsweise um Phosphorsäureestern, insbesondere um Trimethylphosphit, Dimethylphosphit, Triethylphosphit, Diethylphosphit, Triisopropylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Triphenylphosphit, Diphenylisododecylphosphit, Phenylisododecylphosphit, Triisododecylphosphit, Diphenylisooctylphosphit, Phenylisooctylphosphit, Triisooctylphosphit, Di(nonylphenyl)dinonylphenylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Disodocylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und ähnliche Verbindungen. Bei den bevorzugt eingesetzten Phosphorigsäureestern handelt es sich um Trimethylphosphit, Triethylphosphit und Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit, besonders bevorzugt ist Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit.

Die eingesetzten Phosphorigsäureester können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,5 – 10 mol, bevorzugt 1 – 5 mol, besonders bevorzugt 2 – 4 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt.

Die Kettenlänge des in Schritt A) hergestellten Poly(vinylester)s kann durch die Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) bestimmt werden. Sie beträgt zwischen 3 und 100 000, bevorzugt 5 bis 10 000, besonders bevorzugt 10 bis 1500 Monomereinheiten.

Bei den in Schritt B) erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen handelt es sich um Verbindungen gemäß Formel I:



Formel I

5  
worin:

$R^1$  eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe oder eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet, bei der ein oder mehrere nicht direkt benachbarte C-Atome durch ein Element der 5. oder 6. Gruppe der Elemente, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, ersetzt sein können, und

$R^2$

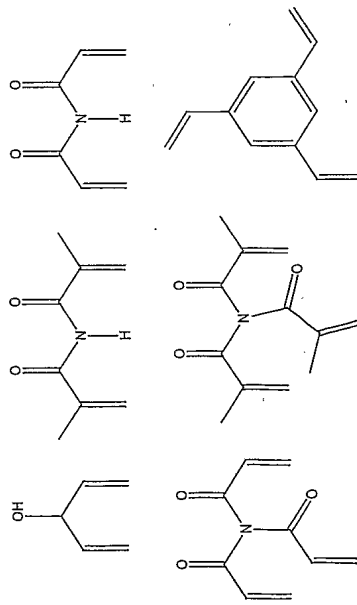
gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Hydroxygruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxygruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylcarbonylgruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkoxycarbonylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Aryloxygruppe, eine Iminogruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine Cyanogruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe, eine  $C_7 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_7 - C_{30}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ - $\alpha$ -Oxy-alkenyl, eine halogenhaltige  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_7 - C_{30}$ -Arylalkylgruppe oder eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppe bedeutet, und  $R^3, R^4, R^5$  gleich oder verschieden sind, und gleich Wasserstoff oder eine  $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

a eine ganze natürliche Zahl von 0 bis 40 bedeutet.

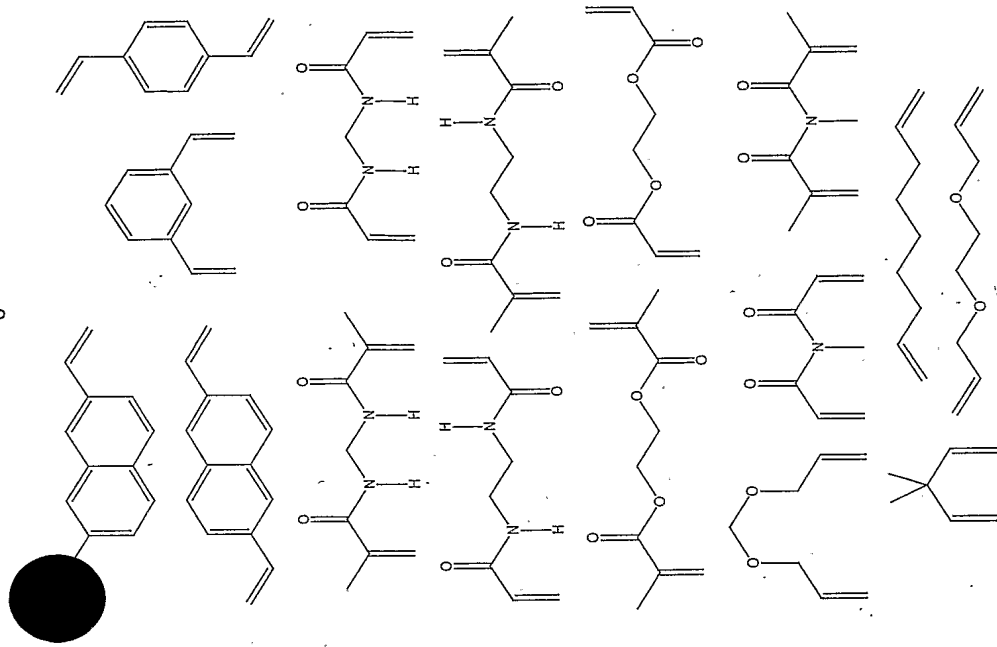
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste  $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl,

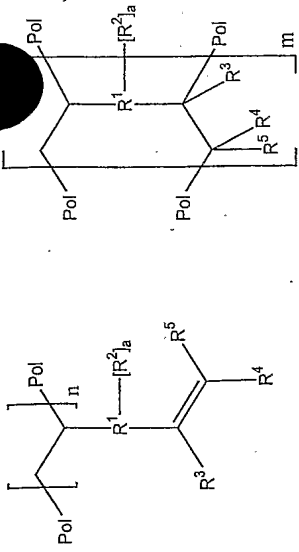
Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1':3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, halogenhaltiges C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> – Alkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, halogenhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyl, Phenanthrenyloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, wobei eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



Das in Schritt B) gebildete Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymer wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel II und/oder durch Vernetzung der Poly(polyalkenyl)gruppen wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel III:





Formel II

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Poly(vinylester)s und/oder eines

Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers und/oder eines Poly(polyalkenyl)s

steht, wobei der Poly(polyalkenyl)-Block wiederum wiederkehrende Einheiten

der allgemeinen Formel (I) und/oder Formel (II) aufweisen kann, und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

a die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

n, m eine ganze natürliche Zahl größer/gleich 1 ist.

Bevorzugt handelt es sich in Schritt B) um eine Block-Copolymerisation.

Die in Schritt B) eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,0005 – 1 mol, bevorzugt 0,001 – 0,2 mol, besonders bevorzugt 0,005 – 0,2 mol pro mol Vinylacetat eingesetzt.

Die Polymerisation bei den Schritten A) und B) wird bei einer Temperatur von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 – 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische

Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Mittels der in Schritt B) eingestellten Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) und/oder die Art der Reaktionsführung (kontinuierlich, diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig) kann die Zusammensetzung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere, d.h. die Anzahl der mittels des Poly(polyalkenyl)-Blocks vernetzten Poly(vinylester)-Ketten pro Copolymermolekül, und/oder der Restgehalt an Poly(vinylester) in der erhaltenen Polymermischung bestimmt werden.

Die Anzahl an Poly(vinylester)-Ketten pro Copolymermolekül kann 3 bis 1000, bevorzugt 10 bis 400, besonders bevorzugt 13 bis 100 betragen.

Die in Schritt C) beschriebene Aufarbeitung/Isolierung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere von der Polymermischung kann mittels präparativer GPC oder durch Umfällen bzw. fraktioniertes Fällern der Polymere stattfinden. Geeignete Lösemittel für die Polymermischung sind Toluol, Benzol oder Xylol, Aceton, Diethylether oder Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, Methylacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Methanol oder Ethanol, Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie Ethylencarbonat oder N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden. Geeignete Nicht-Lösemittel sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan und dergleichen, sowie Wasser, Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Propanol oder Isopropanol. Das Verhältnis von Lösemittel zu Nichtlösemittel kann zwischen 0,01 und 2 betragen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,05 bis 1, besonders bevorzugt ein Verhältnis von 0,08 bis 0,9.

Die in Schritt B) hergestellten Polymermischungen und/oder in Schritt C) isolierten Copolymere eignen sich besonders gut als Anstrichmittel, Klebstoffe, Appreturmittel, Beschichtungsmittel, als Additive für Beton und bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Lack-Komponente und als Hochleistungskunststoffe.

Das dem Schritt D) zu Grunde liegende Verfahren zur Herstellung des Polymeren in Schritt B) hergestellten Polymers aus Schritt C) in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, umfasst folgende Schritte:

- 5 E) Auflösen der Polymers aus Schritt B) oder des Poly(vinyl-  
polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) in einem oder mehreren organischen  
Lösungsmitteln,
- 10 F) Zutropfen der Lösung aus E) zu einer Lösung einer Säure oder einer Lösung  
einer Base in einem oder mehreren wässrigen oder einem oder mehreren  
organischen Lösungsmitteln(n), gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- G) Reaktion des Gemisches aus F) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls  
unter Erwärmung und Rühren,
- H) Isolierung des Polymers durch Filtration oder Zentrifugieren des Gemisches  
aus G),
- 15 I) Waschen des Polymers mit einem organischen Lösungsmittel, und
- K) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt E) und F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich  
vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Benzol  
oder Xylol, (ii) Ketone, insbesondere Aceton, Diethylether oder Methylisobutylketon,  
(iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether,  
Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere Methylacetat oder  
Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi)  
halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan,  
sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt F) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um  
anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff,  
Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure,  
Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure,  
Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in  
Schritt M) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische  
und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,  
Natriumethoxid, Natriumethoxid, Natriumpropoxid, Natriumisopropoxid,

Natriumethoxid, Kaliumethoxid, Kaliumpropoxid, Kaliumisopropoxid,  
Kaliumbutoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethyl-  
ethylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder  
Hexamethylentetramin. Bei den in Schritt E) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es  
sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol,  
Benzol oder Xylol, (ii) Ketone, insbesondere Aceton, Diethylether oder  
Methylisobutylketon, (iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-  
butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere wie  
Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder  
Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder  
Trichlormethan, (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um  
Wasser.

Über die Reaktionsdauer in Schritt G) läßt sich der Verseifungsgrad der  
Poly(vinylester)-Ketten sowohl des Homopoly(vinylester)s als auch des  
Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers einstellen. Eine kürzere Reaktionsdauer  
führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu  
einer vollständigen Verseifung führt.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das  
Auflösen der Polymers aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-  
Copolymers aus Schritt C) gemäß Schritt E) in Methanol und/oder Aceton, Zutropfen  
der Lösung zu einer methanolischen oder wässrigen Lösung einer anorganischen  
Base gemäß Schritt F), Reaktion des Gemisches aus F) bei erhöhter Temperatur  
gemäß Schritt G) für eine bestimmte Dauer, Filtration der Suspension gemäß Schritt  
H) und Waschen des Polymers mit Methanol und/oder Aceton gemäß Schritt I) und  
Trocknung des Polymers gemäß Schritt K).

30 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens  
umfaßt das Auflösen der Polymers aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-  
polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) gemäß Schritt E) in Methanol, Zutropfen der  
Lösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumhydroxid (1 % NaOH in  
Methanol) gemäß Schritt F), Reaktion des Gemisches aus F) bei 50°C gemäß Schritt  
G) für eine Stunde, Filtration der Suspension gemäß Schritt H) und Waschen des



Polymers mit Methanol gemäß Schritt 1) und Trocknung des Polymeren gemäß Schritt K).

Die Verseifung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere, kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich gemäß EP 0 942 008 durchgeführt werden. Bei der Verseifung kann gegebenenfalls ein Additiv zugesetzt werden, das eine Gelbfärbung des Poly(vinylalkohol)s oder Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymers verhindert, Beispiele für solche Additive sind in US2,862,916, GB808,108 und US6,046,272 beschrieben.

Die so erhaltenen Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymere und Polymernmischungen zeichnen sich durch ein im Vergleich zu linearen Poly(vinylalkohol)en stark verändertes Schmelzverhalten aus. So schmilzt linearer PVOH (Celvol 103 98% hydrolysiert) bei 194°C (Onset), die Polymernmischung: Poly(vinylalkohol-divinylbenzol)/Poly(vinylalkohol) aus **Beispiel 7** schmilzt bei 183°C (Onset), das isolierte Copolymer: Poly(vinylalkohol-divinylbenzol) aus **Beispiel 8** zeigt dagegen gar keinen Schmelzpunkt mehr.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymere sowie der Polymernmischungen bestehend auch Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymere und Poly(vinylalkohol) als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben u. Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- u. Treibstoffbeständigen Filmen, Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifenzusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, wasserlösliche Fasern oder Schwämme, Filme, Zementzusatz, Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemein: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

#### Beispiel 1:

#### Poly(vinylacetat-bisallyloxymethan)/Poly(vinylacetat)

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Toluol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.45 g (3.56 mmol) Bisallyloxymethan dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 1.78 g (27 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.89 (t), 5.45 (s), 5.23 (d) Poly(bisallyloxymethan)), 4.83 (s, br, PVAc), 3.3 (s, br, Poly(bisallyloxymethan)), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm.

#### Beispiel 2:

#### Poly(vinylacetat-bis-N-acryloylaminomethan)/Poly(vinylacetat)

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Methanol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.55 g (3.56 mmol) Bis-N-acryloylaminomethan und 5 ml Methanol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 6.6 g (98 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.74

(s), 6.48, 6.17, 5.71(3 x dd), 4.87 (s, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)), 4.83 (s, br, PVAc), 2.42 (s, br, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) 1.53, (s, br, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)) ppm.

#### Beispiel 3:

#### Poly(vinylacetat-divinylbenzol)/Poly(vinylacetat)

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Methanol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.64 ml (3.56 mmol) Divinylbenzol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 2.12 g (31,4 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.83 (PVAc), 2.76 (vernetztes PDVB), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc), 1.58 (vernetztes PDVB) ppm. T<sub>g</sub> = 42 °C. M<sub>w</sub> = 123000 g / mol. M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 2.00.

#### Beispiel 4:

#### Poly(vinylacetat-divinylbenzol)

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 7.5 ml Xylol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.64 ml (3.56 mmol) Divinylbenzol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst. Mittels präparativer GPC gelingt die Fraktionierung der Polymermischung. Die 1. Fraktion (Copolymer) wird im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver

erhalten. Ausbeute: 0.8 g (12%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.83 (PVAc), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm. T<sub>g</sub> = 43 °C. M<sub>w</sub> = 500 000 g / mol. M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 1.64.

#### Beispiel 5:

#### Poly(vinylalkohol-bisallyloxymethan)/Poly(vinylalkohol)

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-bisallyloxymethan)/Poly(vinylacetat) (Beispiel 1) in 333 ml Methanol zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>2</sub>]-D<sub>2</sub>O): δ = 5.89 (t), 5.45 (s), 5.23 (d), 3.3 (s, br, Poly(bisallyloxymethan)), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: T<sub>g</sub> = 67°C, T<sub>m</sub> = 180°C.

#### Beispiel 6:

#### Poly(vinylalkohol-bis-N-acryloylaminomethan)/Poly(vinylalkohol)

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-bis-N-acryloylaminomethan)/Poly(vinylacetat) (Beispiel 2) in 333 ml Methanol zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>2</sub>]-D<sub>2</sub>O): δ = 8.74 (s), 6.48, 6.17, 5.71(3 x dd), 4.87, 2.42, 1.53, (3 x s, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: T<sub>g</sub> = 55°C, T<sub>m</sub> = 184°C.

## Beispiel 7:

## Poly(vinylalkohol-divinylbenzol)/Poly(vinylalkohol)

5 In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-divinylbenzol)/Poly(vinylacetat) (Beispiel 3) in 333 ml Methanol zugegibt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25,0 g (100 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>2</sub>]-D<sub>2</sub>O): δ = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH), ppm. DSC: T<sub>G</sub> = 79°C, T<sub>m</sub> = 183°C.

## Beispiel 8:

## Poly(vinylalkohol-divinylbenzol)

15 In einem 100 ml Rundkolben werden 16,7 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 5,0 g Poly(vinylacetat-divinylbenzol) (Beispiel 4) in 33,3 ml Methanol zugegibt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,5 g (100 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>2</sub>]-D<sub>2</sub>O): δ = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH), ppm. DSC: T<sub>G</sub> = 79°C, T<sub>m</sub> = 181°C.

## Patent

2003/CVG041

1. Poly(vinylalkohol)-Copolymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

- 5 A) Radikalische Lösungs- oder Massen-Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart eines Radikalbildners und in Gegenwart eines Radikalfängers,
- B) Zugabe einer zur Vernetzung befähigten Polyalkenyl-Verbindung,
- C) gegebenenfalls Aufarbeitung und Isolierung der gebildeten Poly(vinylester)-Copolymere,
- 10 D) Verseifung der in B) hergestellten Poly(vinylester)/Poly(vinylester-polyalken)-Mischung oder der unter C) isolierten Poly(vinylester-polyalken)-Copolymere mit Base unter Ausbildung der Poly(vinylalkohol)/Poly(vinylalkohol-polyalken)-Mischungen bzw. Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymeren und Isolierung der Produkte.

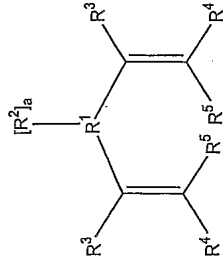
2. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Radikalbildnern in Schritt A) um Peroxid-Verbindungen handelt.

20 3. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalbildner in Mengen von 0,05 – 10 mmol pro mol Vinylacetat eingesetzt werden.

25 4. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in Schritt A) eingesetzten Radikalfängern um Phosphorsäureester handelt.

30 5. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalfänger in Mengen von 0,5 – 10 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt werden.

6. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in Schritt B) eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen um Verbindungen gemäß Formel I:



Formel I

5 worin:

$R^1$  eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe oder eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet, bei der ein oder mehrere nicht direkt benachbarte C-Atome durch ein Element der 5. oder 6. Gruppe der Elemente, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, ersetzt sein können, und

$R^2$  gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Hydroxygruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxygruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylcarbonylgruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylalkoxygruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Aryloxygruppe, eine Iminogruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine Cyanogruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe, eine  $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ - $\alpha$ -Oxy-alkenyl, eine halogenhaltige  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7 - C_{20}$ -Alkylalkylgruppe, eine  $C_7 - C_{30}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkylalkylgruppe oder eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppe bedeutet, und  $R^3, R^4, R^5$  gleich oder verschieden sind, und gleich Wasserstoff oder eine  $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

a eine ganze natürliche Zahl von 0 bis 40 bedeutet, handelt.

7. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt B) eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen in Mengen von 0,0005 – 1 mol pro mol Vinylacetat eingesetzt werden.

8. Verwendung der Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 bis 7 in Anstrichmitteln, in Klebstoffen, in Appreturmitteln, in Beschichtungsmitteln, als Additive bei der Papierherstellung, als Lack-Komponente, als Schutzkolloid, Emulgator, als Bindemittel, für Schutzhäute (Folien), in Schlichtemitteln, in Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, in wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, in Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Filmen, in Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, als Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, in wasserlösliche Fasern oder Schwämme, in Filmen, als Zementzusatz, in Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).

## **Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-Copolymere und deren Verwendung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol)-Copolymeren, die auf Grund ihrer besonderen Zusammensetzung hervorragende thermische Eigenschaften haben und deren Verwendung.

10

Die erhaltenen Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymere und Polymermischungen zeichnen sich durch ein im Vergleich zu linearen Poly(vinylalkohol)en stark verändertes Schmelzverhalten aus.

15